

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月18日 (18.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/104339 A1

(51) 国際特許分類: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02543

(22) 国際出願日: 2003年3月5日 (05.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-169821 2002年6月11日 (11.06.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP];
〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).(SATO, Koichi) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
上野 理恵 (UENO, Rie) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 中澤 郁郎 (NAKAZAWA, Ikuro) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 須田 栄 (SUDA, Sakae) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 池上 正幸 (IKEGAMI, Masayuki) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 椿 圭一郎 (TSUBAKI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 富士ビル602号室 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 公一 (81) 指定国 (国内): CN, ID, IN, JP, KR, US, VN.

[続葉有]

(54) Title: INK COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, METHOD OF FORMING IMAGE THEREWITH AND IMAGE FORMING DEVICE

(54) 発明の名称: インク組成物、その製造方法、それを用いた画像形成方法および画像形成装置

(57) Abstract: An ink composition comprising a solvent and particles having a solid coloring material substantially incorporated in a block polymer. It is preferred that the solid coloring material be incorporated in micelles constituted of the block polymer and that 90 wt.% or more of solid coloring material be incorporated in the block polymer. The average diameter of the particles is 200 nm or less. Further, there is provided a process for producing an ink composition, comprising providing such a condition that the coloring material in solution form and the block polymer are simultaneously dissolved and insolubilizing the coloring material and the block polymer therefrom so as to form particles. This ink composition is excellent in the dispersion of coloring material and is suitable for use as an ink composition for ink jet.

(57) 要約:

固体色材がブロックポリマーに実質的に内包されている粒子と溶媒を含有するインク組成物。前記固体色材が、ブロックポリマーが形成するミセルに内包され、前記固体色材の90重量%以上がブロックポリマーに内包されているのが好ましい。前記粒子の平均粒子径が200nm以下である。溶液状態の色材とブロックポリマーが共に溶解している状態から、該色材とブロックポリマーを不溶化して粒子を形成するインク組成物の製造方法。上記のインク組成物は色材の分散性が良好でインクジェット用インク組成物に好適である。

WO 03/104339 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

インク組成物、その製造方法、それを用いた画像形成方法
および画像形成装置

5

技術分野

本発明は、各種機能材料として使用することができるポリマーを含むインク組成物、その製造方法、それを用いた画像形成方法および画像形成装置に関する。特に本発明は、インク組成物が水性分散材料からなる、好ましくはプリンターやディスプレイ等に利用されうる画像形成材料のインク組成物として有用であり、該インク組成物を用いた画像形成方法および画像形成装置に関する。

背景技術

15 粒状固体を含有する水性分散材料は、従来から機能性材料として、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬に広く利用されている。また粒状固体が着色剤であるインク、トナー等の色材も良く知られている。近年、デジタル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、これらは近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めてきている。

インクジェット技術はその中でも直接記録方法で、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインク
25 をノズル中のヒーターで加熱することで蒸発発泡させ、インクを吐出させて記録媒体に画像を形成させるという方法である。他の例はピエゾ素子を振動させ

ることでノズルからインクを吐出させる方法である。

これらのインクジェット方法に使用されるインクは通常染料水溶液が用いられるため、色の重ね合わせ時ににじみが生じたり、記録媒体上の記録箇所に紙の繊維方向にフェザリングと言われる現象が現れたりする場合があった。これら

5 これらを改善する目的で顔料分散インクを使用することが検討されている。例えば、親水性成分および疎水性成分を各1成分以上有するイオン性ブロックポリマーによって顔料を分散させる方法が提案されている（米国特許第5,085,698号）。しかし粒子間の相互作用による凝集を抑制し、溶媒中で安定して長時間に分散させる点や、色味や発色性、定着性といった点において更なる改

10 善が望まれている。

発明の開示

本発明は、この様な従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明は、色材の分散性が良好なインク組成物およびその製造方法を提供することを

15 目的とするものである。

また、本発明は、定着性が良く、さらには印刷画像の色味、発色性のよいインクジェット用のインク組成物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記のインク組成物を用いた画像形成方法およびそれに使用する画像形成装置を提供することを目的とするものである。

20

すなわち、本願の第1の発明は、固体色材粒子が、ブロックポリマーが形成するミセルに内包されていることを特徴とするインク組成物である。

記インク組成物は分散インク組成物であるのが好ましい。

前記固体色材は、全体の好ましくは90重量%以上、もっと好ましくは95重量%以上、さらには98重量%以上がブロックポリマーに内包されているのが好ましい。

25

前記粒子の平均粒子径が200nm以下であるのが好ましい。

また、本発明のインク組成物は、インクジェット用インク組成物であるのが好ましい。

本願の第2の発明は、溶液状態の色材とブロックポリマーが共に溶解している状態から、該色材とブロックポリマーを不溶化して粒子を形成する工程を有することを特徴とする上記のインク組成物の製造方法である。

また、本発明の別の態様は、ブロックポリマーがミセルを形成している溶媒分散液に溶液状態の色材を添加分散することにより粒子を形成する工程を有することを特徴とする上記のインク組成物の製造方法である。

第3の発明は、インクジェット法によりインクを被記録媒体上に付与して記録を行う画像形成方法において、前記インクが上記のインク組成物であることを特徴とする画像形成方法である。

第4の発明は、上記の画像形成方法に用いる画像形成装置である。

15 図面の簡単な説明

図1は、本発明の画像記録装置の概略の機構を示す図である。

発明の実施の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

20 本発明の第1の発明は、固体色材がブロックポリマーに実質的に内包されている粒子と溶媒を含有することを特徴とする分散インク組成物である。本発明には固体色材が特徴的に用いられる。

なお、内包とは、ブロックポリマーの内部に包まれている状態をいう。例えば、水中ではブロックポリマーが形成するミセルの疎水コア部分に色材が存在する状態が挙げられる。

固体色材とは、結晶状態、ガラス化した状態の色材のことを言い、たとえば

顔料や染料の固化物、結晶化物、ガラス化色材等が挙げられる。以下にその例を挙げる。

顔料は、水や有機溶剤に対して不溶性の微粒子粉末状の着色剤を主にさすが、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ま
5 しく黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルーの
原色顔料を用いることが出来る。なお、上記に記した以外の色顔料や、無色ま
たは淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。また、本発明のために、
新規に合成した顔料を用いてもよい。

さらに、使用される顔料は平均一次粒子径が 50nm のものが好ましく、市販
10 されているものを使用することも可能であるが、顔料を微細化（例えばミリン
グによる機械的破碎）したものを分級して使用することも可能である。

以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を
例示する。

黒色の顔料としては、Raven1060、Raven1080、Rave
15 n1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、
Raven1500、Raven2000、Raven3500、Raven
5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000U
LTRA II、Raven1190ULTRA II（以上、コロンビアン・カ
ーボン社製）、Black Pearls L、MOGUL-L、Regal40
20 0R、Regal660R、Regal330R、Monarch800、M
onarch880、Monarch900、Monarch1000、Mo
narch1300、Monarch1400（以上、キャボット社製）、C
olorBlackFW1、ColorBlackFW2、ColorBlackFW200、ColorBlack18、ColorBlackS160、
25 ColorBlackS170、SpecialBlack4、SpecialBlack4A、SpecialBlack6、Printex35、Pr

intexU、Printex140U、PrintexV、Printex
140V（以上デグッサ社製）、No. 25、No. 33、No. 40、No.
47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA60
0、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）等を挙げることができ
5 るが、これらに限定されない。

シアン色の顔料としては、C. I. PigmentBlue-1、C. I.
PigmentBlue-2、C. I. PigmentBlue-3、C. I.
PigmentBlue-15、C. I. PigmentBlue-15:2、
C. I. PigmentBlue-15:3、C. I. PigmentBlue
10 e-15:4、C. I. PigmentBlue-16、C. I. Pigme
ntBlue-22、C. I. PigmentBlue-60等が挙げられる
が、これらに限定されない。

マゼンタ色の顔料としては、C. I. PigmentRed-5、C. I.
PigmentRed-7、C. I. PigmentRed-12、C. I.
15 PigmentRed-48、C. I. PigmentRed-48:1、C.
I. PigmentRed-57、C. I. PigmentRed-112、
C. I. PigmentRed-122、C. I. PigmentRed-1
23、C. I. PigmentRed-146、C. I. PigmentRe
d-168、C. I. PigmentRed-184、C. I. Pigmen
20 tRed-202、C. I. PigmentRed-207等が挙げられるが、
これらに限定されない。

黄色の顔料としては、C. I. PigmentYellow-12、C. I.
PigmentYellow-13、C. I. PigmentYellow-
14、C. I. PigmentYellow-16、C. I. Pigment
25 Yellow-17、C. I. PigmentYellow-74、C. I.
PigmentYellow-83、C. I. PigmentYellow-

93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154
5 等が挙げられるが、これらに限定されない。

本発明のインク組成物に用いられる顔料は、インク組成物の重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。顔料の量が、0.1重量%未満となると、十分な画像濃度が得られなくなり、50重量%を超えると画像の定着性が悪化する
10 場合がある。さらに好ましい範囲としては0.5wt%から30wt%の範囲である。

また、本発明のインク組成物で使用する染料は、公知のものでも新規のものでもよく、例えば以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、脂溶性（油溶性）染料又は、分散染料な
15 どの不溶性色素を用いることができるが、固体化した状態で使用される。この点では好ましくは、例えば、油溶性染料が使用される。例としては、C. I. ソルベントブルー、-33、-38、-42、-45、-53、-65、-67、-70、-104、-114、-115、-135；
C. I. ソルベントレッド、-25、-31、-86、-92、-97、-1
20 18、-132、-160、-186、-187、-219；
C. I. ソルベントイエロー、-1、-49、-62、-74、-79、-82、-83、-89、-90、-120、-121、-151、-153、-154等が挙げられる。

水溶性染料も使用することが出来、例としては、C. I. ダイレクトブラック、-17、-19、-22、-32、-38、-51、-62、-71、-
25 108、-146、-154；

- C. I. ダイレクトイエロー, -12, -24, -26, -44, -86, -87, -98, -100, -130, -142 ;
- C. I. ダイレクトレッド, -1, -4, -13, -17, -23, -28, -31, -62, -79, -81, -83, -89, -227, -240, -242, -243 ;
- 5 C. I. ダイレクトブルー, -6, -22, -25, -71, -78, -86, -90, -106, -199 ;
- C. I. ダイレクトオレンジ, -34, -39, -44, -46, -60 ;
- C. I. ダイレクトバイオレット, -47, -48 ;
- 10 C. I. ダイレクトブラウン, -109 ;
- C. I. ダイレクトグリーン, -59等の直接染料、
- C. I. アシッドブラック, -2, -7, -24, -26, -31, -52, -63, -112, -118, -168, -172, -208 ;
- C. I. アシッドイエロー, -11, -17, -23, -25, -29, -42, -49, -61, -71 ;
- 15 C. I. アシッドレッド, -1, -6, -8, -32, -37, -51, -52, -80, -85, -87, -92, -94, -115, -180, -254, -256, -289, -315, -317 ;
- C. I. アシッドブルー, -9, -22, -40, -59, -93, -102, -104, -113, -117, -120, -167, -229, -234, -254 ;
- 20 C. I. アシッドオレンジ, -7, -19 ;
- C. I. アシッドバイオレット, -49等の酸性染料、
- C. I. リアクティブブラック, -1, -5, -8, -13, -14, -23, -31, -34, -39 ;
- 25 C. I. リアクティブイエロー, -2, -3, -13, -15, -17, -1

8, -23, -24, -37, -42, -57, -58, -64, -75, -
76, -77, -79, -81, -84, -85, -87, -88, -91,
-92, -93, -95, -102, -111, -115, -116, -13
0, -131, -132, -133, -135, -137, -139, -14
5 0, -142, -143, -144, -145, -146, -147, -14
8, -151, -162, -163;

C. I. リアクティブレッド, -3, -13, -16, -21, -22, -2
3, -24, -29, -31, -33, -35, -45, -49, -55, -
63, -85, -106, -109, -111, -112, -113, -11
10 4, -118, -126, -128, -130, -131, -141, -15
1, -170, -171, -174, -176, -177, -183, -18
4, -186, -187, -188, -190, -193, -194, -19
5, -196, -200, -201, -202, -204, -206, -21
8, -221;

15 C. I. リアクティブブルー, -2, -3, -5, -8, -10, -13, -
14, -15, -18, -19, -21, -25, -27, -28, -38,
-39, -40, -41, -49, -52, -63, -71, -72, -74,
-75, -77, -78, -79, -89, -100, -101, -104,
-105, -119, -122, -147, -158, -160, -162,
20 -166, -169, -170, -171, -172, -173, -174,
-176, -179, -184, -190, -191, -194, -195,
-198, -204, -211, -216, -217;

C. I. リアクティブオレンジ, -5, -7, -11, -12, -13, -1
5, -16, -35, -45, -46, -56, -62, -70, -72, -
25 74, -82, -84, -87, -91, -92, -93, -95, -97,
-99;

C. I. リアクティブバイオレット, -1, -4, -5, -6, -22, -24, -33, -36, -38 ;

C. I. リアクティブグリーン, -5, -8, -12, -15, -19, -23 ;

5 C. I. リアクティブブラウン, -2, -7, -8, -9, -11, -16, -17, -18, -21, -24, -26, -31, -32, -33等の反応染料 ;

C. I. ベーシックブラック, -2 ;

C. I. ベーシックレッド, -1, -2, -9, -12, -13, -14, -10 27 ;

C. I. ベーシックブルー, -1, -3, -5, -7, -9, -24, -25, -26, -28, -29 ;

C. I. ベーシックバイオレット, -7, -14, -27 ;

C. I. フードブラック, -1, -2等が挙げられる。

15 なお、これら上記の色材の例は、本発明のインク組成物に対して特に好ましいものであるが、本発明のインク組成物に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。

本発明のインク組成物に用いられる染料固化物、結晶化物は、インク組成物の重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。染料の量が、0.1重量%
20 未満となると、十分な画像濃度が得られなくなり、50重量%を超えると画像の定着性が悪化する場合がある。さらに好ましい範囲としては0.5重量%から30重量%の範囲である。

本発明では、顔料および染料を併用して用いてもよい。

ガラス化色材としては、高いガラス転移温度を持つ色材含有高分子、色材高
25 分子コンプレックス等が挙げられる。これらのインク組成物に対する含有量も好ましい範囲は前記した顔料や染料と同等である。

次に、本発明にさらに特徴的に用いられる成分であるブロックポリマーについて説明する。

本発明に用いることができるブロックポリマーとして、具体的な例をあげると、アクリル、メタクリル系ブロックポリマー、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロックポリマー、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンのブロックを有するブロックポリマー等、従来から知られているブロックポリマーを用いることもできる。本発明では、ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーが好ましく用いられる。また、本発明では、ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むグラフトポリマーであってもよいし、
10 ブロックポリマーのあるセグメントが共重合セグメントであってもよく、その共重合の形態は限定されず、例えばランダムセグメントであってもグラジュエーションセグメントであってもよい。

本発明に好ましく用いられるポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーについて説明する。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（特開平 11-080221 号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平 11-322942 号公報、特開平 11-322866 号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや 2 成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー
20 等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他に HI / I_2 系、 $\text{HCl} / \text{SnCl}_4$ 系等で行うこともできる。

また、ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーの構造は、ビニルエーテルと他のポリマーからなる共重合体であってもよい。
25

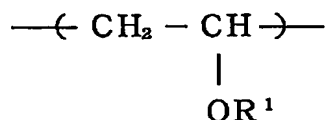
本発明において、ブロックポリマーは AB、ABA、ABD 等のブロック形

態がより好ましい。A、B、Dはそれぞれ異なるブロックセグメントを示す。

前述したポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーは、より具体的には、ポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造が、以下の一般式(1)で表される単位構造が好ましい。

5

一般式(1)



[ただし、 R^1 は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(\text{CH}(R^2) - \text{CH}(R^3) - \text{O})_L - R^4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - R^4$ から選ばれる。

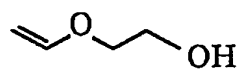
L, m はそれぞれ独立に1から12の整数から選ばれ、 n は0または1である。また R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素原子もしくは CH_3 である。 R^4 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
15 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}^5$ からなり、 R^4 が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 R^5 は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。]

20 本発明で、 $-\text{Ph}$ はフェニル基、 $-\text{Pyr}$ はピリジル基、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ はビフェニル基、および $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ はピリジルフェニル基を表す。ピリジル基、ビフェニル基およびピリジルフェニル基については、可能な位置異性体のい

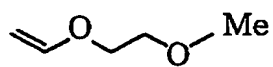
れのものであってもよい。

本発明では好ましく両親媒性のブロックポリマーが使用される。例えば、上記一般式（１）の繰り返し単位構造から、疎水性のブロックセグメントと親水性のブロックセグメントを選択、合成することにより得ることができる。

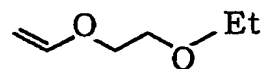
- 5 次に、ブロックポリマーのポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造として、ビニルエーテルモノマーの構造の例をあげるが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されない。



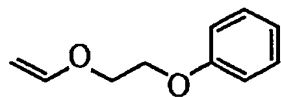
(I - a)



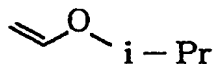
(I - b)



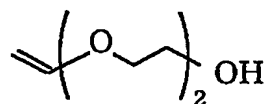
(I - c)



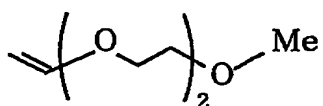
(I - d)



(I - e)



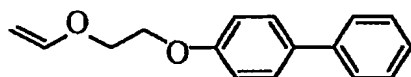
(I - f)



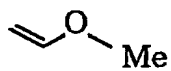
(I - g)



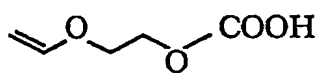
(I - h)



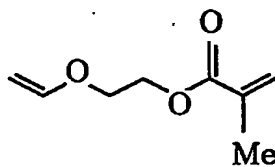
(I - i)



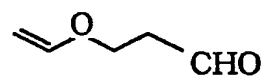
(I - j)



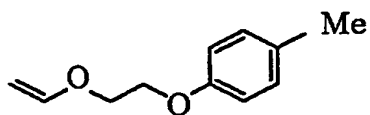
(I - k)



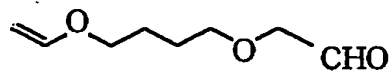
(I - l)



(I - m)



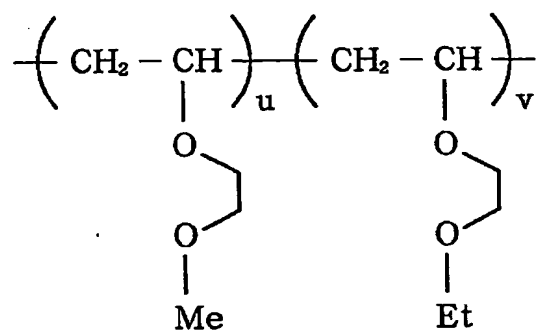
(I - n)



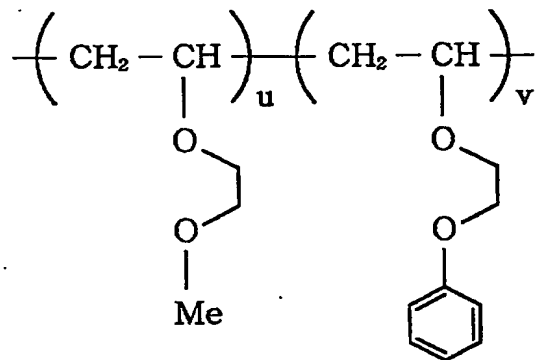
(I - o)

なお、式中、Meはメチル基、Etはエチル基、i-Prはイソプロピル基を表す。

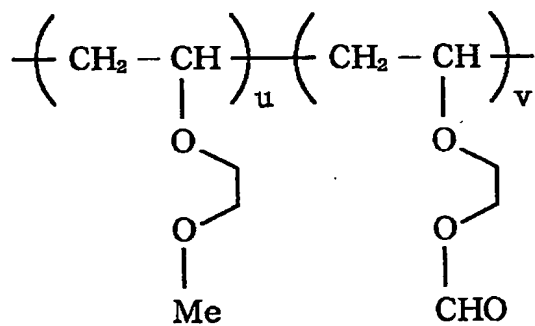
以下に、これらのビニルエーテルモノマーからなる、ポリビニルエーテルの構造を例示するが、本発明に用いられるポリマーは、これらに限定されない。



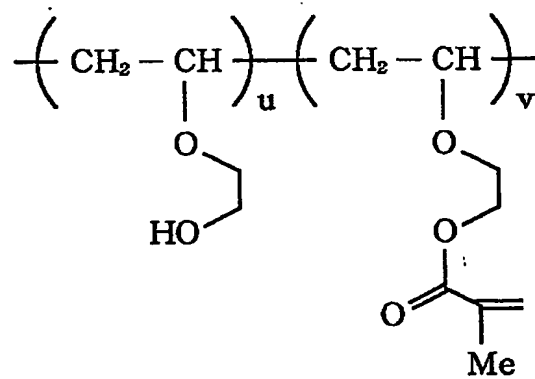
(II - a)



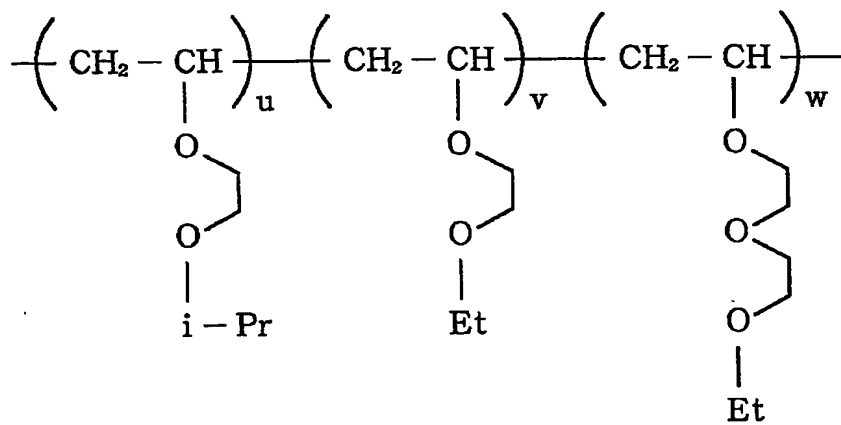
(II - b)



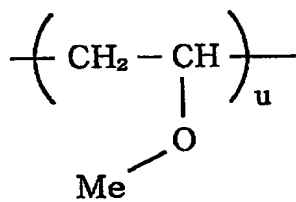
(II - c)



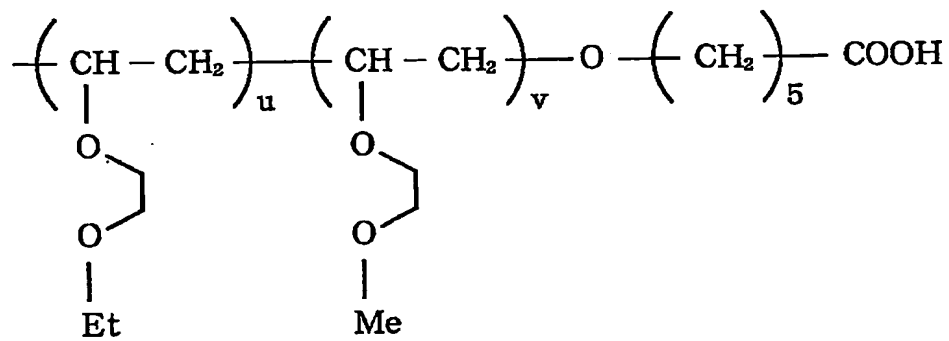
(II - d)



(II - e)



(II - f)



(II - g)

以上のポリビニルエーテルにおいて、繰り返し単位数における u 、 v 、 w がそれぞれ独立に 1 以上 10,000 以下であることが好ましく、またその合計 ($u + v + w$) が 10 以上 20,000 以下であることがより好ましい。

本発明で用いられるブロックポリマーの分子量分布 $= M_w$ (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) は 2.0 以下であり、好ましくは 1.6 以下であり、更に好ましくは 1.3 以下であり、特に好ましくは 1.2 以下である。本発明で用いられるブロックポリマーの数平均分子量 M_n は 1000 ~ 30 万であるが好ましく、さらに好ましくは、5000 以上、10 万以下である。疎媒セグメントの数平均分子量に関しては、好ましくは 5000 以上、10 万以下である。1000 未満あるいは 30 万を超えると所定の機能を奏する物質を溶媒中において良好に分散できない場合がある。

また、分散安定性向上、包接性向上のためにはブロックポリマーの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質の固体色材表面と物理的に絡まり親和しやすくなるので好ましい。さらには後に詳述するように被記録媒体上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 T_g は、好ましくは 20℃ 以下であり、より好ましくは 0℃ 以下であり、さらに好ましくは -20℃ 以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、ガラス転移点が高く、フレキシブルな特性を有するため、好ましく用いられる。

本発明のインク組成物中に含有される前記ブロックポリマーの含有量は、0.1 ~ 50 wt %、好ましくは 0.5 ~ 20 wt % が望ましい。ブロックポリマーの量が 0.1 wt % 未満となると、本発明のインク組成物に含まれる色材を十分に分散したり、包接したりすることができない場合があり、50 wt % を超えると粘性が大きくなりすぎる場合がある。

本発明のインク組成物に含まれる溶媒は、特に限定されないが、インクに含まれる成分を溶解、懸濁、分散できる媒体を意味する。本発明では、直鎖、分

岐鎖、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素などの有機溶媒、水性溶媒、水などが溶媒として用いられる。特に、本発明のインク組成物では水および水性溶媒を好適に使用することができる。水性溶媒の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレ
5 ングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレ
10 ングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、インクの用途としては、紙での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。本発明のインク組成物における、溶媒、特に上記水または水性溶媒の含有量は、水性分散物の全重量に対して、20～
15 99wt%の範囲で用いるのが好ましい。さらに好ましくは30～95wt%の範囲である。

本発明のインク組成物には、上記以外の成分を含有することを妨げない。本発明のインク組成物においては、固体色材がブロックポリマーに内包されていることを特徴とするインクである。固体色材が該ブロックポリマーに内包さ
20 れていることにより、色材の分解を抑制することが可能であり、かつその粒子径が小さい場合発色性が改善される。具体的な粒子径としては平均粒子径が200nm以下が好ましい。

固体色材をブロックポリマーで内包するには、例えばブロックポリマーが形成する水中でのミセルに、水に不溶の有機溶媒中に色材を溶解させたものを加
25 え、そののち該有機溶媒を留去することにより行なうことが出来る。そのほか、有機溶剤中にポリマーと色材を共に溶解させた状態から、水系の溶媒中に転

相することにより包接状態を形成し、残存する有機溶媒を留去することにより形成することも可能である。さらには例えばブロックポリマーが形成する水中でのミセルに、水に不溶の有機溶媒中に顔料を分散させたものをくわえることによっても行なうことが出来る。そのほかに有機溶剤中にブロックポリマーを溶解し色材を分散させた状態から、水系の溶媒中に転相することにより内包状態を形成することにより形成することも可能である。内包状態を確認するためには、各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析により実施することが可能である。また、ミセル状態の包接の場合、ミセル崩壊条件で色材が溶媒からポリマーと別々に分離することで内包状態を確認することが出来る。以上説明したようにブロックポリマーがミセル状態を形成することが好ましく、そのために本発明に用いられるブロックポリマーは両親媒性であることが好ましい。

粒子中に内包されている固体色材の量は、好ましくは90重量%以上、もっと好ましくは95重量%以上、さらには98重量%以上が好ましい。この量比に関しても各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析、色材の発色濃度分析等により観測することが可能である。

本発明のインクは、顔料がブロックポリマーに内包されていることを特徴とするインクである。顔料が該ポリマーに内包されていることにより、色材の分解を抑制することが可能であり、かつその粒子径が小さいほど発色性が改善される。色材分散インクの分散安定性、着色力、さらに色の鮮やかさには分散粒子の粒径及び粒径の均一さが大きく影響を及ぼす。すなわち溶媒中に分散した粒子の粒径が大きいと粒子間で凝集を起こしてしまい安定に分散することが出来なくなる。また粒径と着色力は反比例の関係にあることから (Annalen der Physik、25巻、377頁、1908年)、粒径が大きいと着色力が低下してしまう。顔料の平均一次粒子径としては50nm以下であることが好ましい。さらに好ましくは、40nm以下であり、より好ましくは30nm以下であり、もっと好ましくは20nm以下である。顔料の平均一次粒子径

は例えば、走査型または透過型電子顕微鏡によって測定することができる。またミセル粒子としての粒子径としては平均で200nm以下であれば好ましい。内包させるには、例えばブロックポリマーを溶媒で溶解した状態の時に、顔料を加え、分散させた後、前記ブロックポリマーを不溶化していくことによりインクを製造する方法であり、またブロックポリマーがミセルを形成している溶媒分散液に顔料を添加分散することにより内包状態を形成ことも可能である。内包状態を確認するためには、各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析により実施することが可能である。また、ミセル状態の包接の場合、ミセル崩壊条件で色材が溶媒からポリマーと別々に分離することで内包状態を確認することが出来る。以上説明してきたようにブロックポリマーがミセル状態を形成することが好ましく、そのために本発明に用いられるブロックポリマーは両親媒性であることが好ましい。

本発明のインク組成物の好ましい一実施形態はインクジェット用インク組成物である。さらに好ましくはオンデマンド型のインクジェットに対応したインクである。オンデマンド型インクジェットの例としては、サーマル方式、ピエゾ方式があるがいずれの場合もインクの粘度は非常に低いものが求められる。典型的には5cps以下である。本発明の好ましい実施形態であるインク組成物によれば、両親媒性ブロックポリマーに固体色材を内包して分散しているため、低粘度の分散状態を実現することが可能である。また、ブロックポリマーの分子量分散を小さくすることによっても、粘度の点で好ましい。

また、前記色材内包ブロックポリマー粒子の平均粒子径は好ましくは200nm以下である。200nm以下である場合、発色性が向上しかつ可視光による光の散乱も抑制できることから良好な色表現を実現することが可能である。さらに好ましくは150nm以下であり、もっと好ましくは100nm以下である。

粒子径の測定は、例えば動的光散乱法によって測定することができる。この

場合、粒度分布は狭い程よく、それを表す指標である分散度指数 (μ/G^2) は 0.2 以下、好ましくは 0.1 以下、さらに好ましくは 0.05 以下、さらには 0.01 以下の粒子が好ましい。この粒径の均一さの指標すなわち分散度指数 μ/G^2 (μ : キュムラント展開の二次の係数、 G : 減衰定数) は、Gul
5 l a r i らによるものである (The Journal of Chemical Physics、70 巻、3965 頁、1979 年)。この値も動的光散乱法によって求められる。動的光散乱法による粒径測定装置としては、大塚電子 (株) の DLS 7000 等の装置がある。また、電子顕微鏡観察によっても行なうことができる。

- 10 また、粒子径および、粒度分布の測定は、透過型及び走査型電子顕微鏡観察などによっても行なうことができる。

つぎに本願の第 2 の発明は、溶液状態の色材と前記ブロックポリマーが共に溶解している状態から、双方を不溶化していくことにより前記インク組成物を製造する方法、およびブロックポリマーがミセルを形成している溶媒分散液に、
15 前記溶液状態の色材を添加分散することにより前記インクを製造する方法である。前記したような形で固体色材内包ブロックポリマーによるインクを製造することができる。

本願の第 3 の発明は、インクジェット法により、前記インクを用いて画像を形成する方法である。次に、本発明の画像形成方法について説明する。

20 [画像形成方法]

本発明のインクは、各種インクジェット法による画像形成装置に使用でき、この装置を用いた画像形成方法により描画することができる。用いられるインクジェット法は、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式のような周知の方法で
25 あってもよい。また、コンティニュアス型またはオンデマンド型のいずれの方法を用いてもよい。また、本発明のインク組成物は、中間転写体にインクを印

字した後、紙等の最終被記録媒体に転写する記録方式に用いることもできる。

本願の第4の発明は前記画像形成方法により画像を記録する装置である。

〔画像記録装置〕

本発明のインクジェット用インク組成物を用いるインクジェット記録装置は、
5 圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発
泡し記録を行う熱インクジェット方式等のようなインクジェット記録装置を
含む。

図1に、インクジェット記録装置の概略的機能図を示す。50はインクジェ
ット記録装置の中央処理ユニット（CPU）である。CPU50を制御するた
10 めのプログラムは、プログラムメモリ66に記憶されていてもよいし、あるい
はいわゆるファームウェアとしてEEPROM（不図示）等の記憶手段に記憶
されていてもよい。インクジェット記録装置は、記録データ作成手段（不図示、
コンピュータなど）から、プログラムメモリ66に記録データを受容する。記
録データは、記録すべき画像あるいは文字の情報そのものでもよいし、それら
15 情報の圧縮されたものでもよいし、または符号化された情報であってもよい。
圧縮または符号化された情報を処理する場合には、CPU50に伸長または展
開を行わせて記録すべき画像あるいは文字の情報を得ることができる。Xエン
コーダ62（例えば、X方向または主走査方向に関する）およびYエンコーダ
64（例えば、Y方向または副走査方向に関する）を設けて、被記録媒体に対
20 するヘッドの相対位置をCPU50に通知することができる。

CPU50は、プログラムメモリ66、Xエンコーダ62およびYエンコー
ダ64の情報に基づいて、画像を記録するための信号をXモータ駆動回路52、
Yモータ駆動回路54およびヘッド駆動回路60に送信する。Xモータ駆動回
路52はX方向駆動モータ56を、Yモータ駆動回路54はY方向駆動モータ
25 58をそれぞれ駆動し、ヘッド70を被記録媒体に対して相対的に移動させ、
記録位置に移動させる。ヘッド駆動回路60は、ヘッド70が記録位置に移動

した時点で、各種インク組成物（Y、M、C、K）あるいは刺激となる刺激付与物質の吐出を行わせるための信号をヘッド70に送信し、記録を行う。ヘッド70は、単色のインク組成物を吐出するためのものであってもよい。

5 発明の実施の形態

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例1

<ブロックポリマーの合成>

- 10 2-エトキシエチルビニルエーテル（EOVE）、2-メトキシエチルビニルエーテル（MOVE）と $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ とからなる、片末端カルボン酸ブロックポリマーの合成。

- 15 ポリ[EOVE（2-エトキシエチルビニルエーテル）-b-MOVE（メトキシエチルビニルエーテル）]- $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ （ここで、bはブロックポリマーであることを示す記号である）を、以下の手順により合成した。

- 三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、EOVE 12mmol（ミリモル）、酢酸エチル 16mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1mmol 及びトルエン 11ml を加え、反応系を冷却した。系内温度
20 が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド（ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物）を0.2mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、A成分（EOVE）の重合の完了を確認した。

- 25 次いで、B成分（MOVE）を12mmol 添加し、重合を行った。GPCを用いるモニタリングによって、B成分の重合の完了を確認した後、 $\text{HO}(\text{C}$

H₂)₅COOEtを30mmol添加して、重合反応を停止した。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6M塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固して、ポリ[EOVE-b-MOVE]-O(CH₂)₅COOEtのブロックポリマーを得た。

- 5 合成した化合物の同定は、GPCとNMRにより行なった。特に末端に結合している部分の同定にはNMRのDOSY法による測定により、高分子量体のスペクトル中に末端部位の存在することを確認することによって行なった。M_n=2.1×10⁴、M_w/M_n=1.4であった。M_nは数平均分子量であり、M_wは重量平均分子量である。

- 10 得られたポリ[EOVE-b-MOVE]-O(CH₂)₅COOEtの末端のエステル部位を加水分解し、NMRにて同定を行ったところ、目的物であるポリ[EOVE-b-MOVE]-O(CH₂)₅COOHが得られた。

- 得たカルボン酸末端のブロックポリマー26重量部をpH11の水酸化ナトリウム水溶液200重量部とともに0℃で3日間攪拌し、完全にポリマーが溶
15 解したカルボン酸ナトリウム塩ポリマー溶液とした。これから塩化メチレンでこのポリマーを抽出し、乾燥し、溶媒を留去してポリマーを単離した。

- このポリマーを25重量部と脂溶性染料オイルブルーN（アルドリッチ社製）10重量部を塩化メチレン80重量部に溶解したのち、これを800重量部の蒸留水に攪拌しながら滴下し、さらにエチレングリコール200重量部を
20 加えた。この状態から40℃で3時間開口状態で放置し、塩化メチレンを完全に留去し、色材の固化を行ない、本発明のインク組成物1を作成した。

- このインク組成物1を0℃に冷却し、ブロックポリマーのEOVEセグメントを親水化し、ミセルを崩壊させ、ブロックポリマーを水中に溶解させたところ、固体色材が相分離し、水相は完全に脱色した。このことから色材はブロッ
25 クポリマーミセル中に完全に包接されていたことがわかった。インク組成物①と前記消色した水相のλ_{max}における強度比による濃度比は、後者が前者の

0. 8%で99%以上の色材が内包されていたことがわかった。

実施例 2

実施例 1 で作成したインク組成物をインクジェットプリンタ (BJF800、キヤノン社製) のインクタンクに充填し、普通紙に記録を行なった。被記録部
5 の表面層を電子顕微鏡で観察したところ、ブロックポリマーで被覆された層が観測された。

比較例 1

実施例 1 で使用した脂溶性染料を塩化メチレンに溶解した溶液を刷毛で普通紙に塗布した。オゾン 10 ppm の環境下に 30 時間放置した。OD の変化
10 をポータブル反射濃度計 (サカタインク社製、RD-19) で実施例 2 の被記録媒体と比較したところ、実施例 2 の 3 倍の減少率であった。

実施例 3

<ブロックポリマーの合成>

2-エトキシエチルビニルエーテル (EOVE)、2-メトキシエチルビ
15 ルエーテル (MOVE) と $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ とからなる、片末端カルボン酸ブロックポリマーの合成。

ポリ [EOVE (2-エトキシエチルビニルエーテル) -b- MOVE (メ
トキシエチルビニルエーテル)] - $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ (ここで、b はブロッ
クポリマーであることを示す記号である) を、以下の手順により合成した。
20 三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 25
0℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、EOVE 12 mmol
(ミリモル)、酢酸エチル 16 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート
0.1 mmol、及びトルエン 1.1 ml を加え、反応系を冷却した。系内温度
25 が 0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド (ジエチルアルミ
ニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物) を 0.2
mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグ

ラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、A成分（EOVE）の重合の完了を確認した。

次いで、B成分（MOVE）を12mmol添加し、重合を行った。GPCを用いるモニタリングによって、B成分の重合の完了を確認した後、HO(CH₂)₅COOEtを30mmol添加して、重合反応を停止した。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6M塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固して、ポリ[EOVE-b-MOVE]-O(CH₂)₅COOEtのブロックポリマーを得た。合成した化合物の同定は、GPCとNMRにより行なった。特に末端に結合している部分の同定にはNMRのDOSY法による測定により、高分子量体のスペクトル中に末端部位の存在することを確認することによって行なった。Mn=2.1×10⁴、Mn/Mw=1.4であった。Mnは数平均分子量であり、Mwは重量平均分子量である。

得られたポリ[EOVE-b-MOVE]-O(CH₂)₅COOEtの末端のエステル部位を加水分解し、NMRにて同定を行ったところ、目的物であるポリ[EOVE-b-MOVE]-O(CH₂)₅COOHが得られた。得たカルボン酸末端のブロックポリマー26重量部をpH11の水酸化ナトリウム水溶液200重量部とともに0℃で3日間攪拌し、完全にポリマーが溶解したカルボン酸ナトリウム塩ポリマー溶液とした。これから塩化メチレンでこのポリマーを抽出し、乾燥し、溶媒を留居してポリマーを単離した。このポリマー25重量部を塩化メチレン80重量部に溶解させた後、フタロシアニンプルー（東洋インキ社製、電子顕微鏡による平均一次粒子径は48nmであった。）10重量部を添加し分散した。これを800重量部の蒸留水に攪拌しながら滴下し、さらにエチレングリコール200重量部を加えた。この状態から40℃で3時間開口状態で放置し、塩化メチレンを完全に留去し、本発明のインク組成物2を作成した。この分散インクの粒径を動的光散乱により測

定したところ、平均ミセル直径は 140 nm であり、分散度指数は 0.20 であった。このインクをクライオトランスファーにより E F - T E M 観察を行った結果、球状ミセル（平均直径 130 nm）が観察された。このサンプル E E L S で元素分析した結果、顔料はブロックポリマーミセル中に包接されていたことがわかった。

このインクを 0℃ に冷却し、ブロックポリマーの E O V E セグメントを親水化し、ミセルを崩壊させ、ブロックポリマーを水中に溶解させたところ、顔料が相分離し、水相は完全に脱色した。このことから色材はブロックポリマーミセル中に完全に包接されていたことがわかった。分散インクと前記消色した水相の λ_{max} における強度比による濃度比は、後者が前者の 0.8% で 99% 以上の色材が内包されていたことがわかった。

実施例 4

実施例 3 で作成したインクをキヤノン社製 B J F 8 0 0 のインクタンクに充填し、普通紙に記録を行なった。被記録部の表面層を電子顕微鏡で観察したところ、ブロックポリマーで被覆された層が観測された。

実施例 5

実施例 3 で用いたポリマーと東洋インキ製顔料 L I O N O G E N Y E L L O W 1 0 1 0（電子顕微鏡観察による一次粒子径は 21 nm）を用いて実施例 3 と同様に色材内包インクを調製した。動的光散乱により測定したところ、平均ミセル直径は 98 nm であり、分散度指数は 0.09 であった。実施例 4 と同様にこのインクをキヤノン社製 B J F 8 0 0 のインクタンクに充填し、普通紙に記録を行なったところ、きれいに印字できた。

比較例 2

実施例 3 で使用した顔料を塩化メチレンに分散して作成した分散液を、先と同様にしてクライオトランスファーにより E F - T E M 観察を行った結果、針状結晶が観察され、実施例 1 で見られた球状のものを観察することはなかった。

この結果から顔料が被覆されておらず、結晶状態でいることが観察された。

このインクを刷毛で普通紙に塗布した。オゾン10ppmの環境下に30時間放置した。ODの変化をサカタインク社製RD-19で実施例2の被記録媒体と比較したところ、実施例の2倍の減少率であった。

- 5 以上の実施例と比較例の結果は、測定機器の仕様や製作会社の違いで若干の違いは、考えられる。

産業上の利用可能性

- 10 以上説明した様に、本発明によれば、固体色材とブロックポリマー、溶媒を含有する、色材の分散性が良好なインク組成物を提供することができる。

また、本発明は、定着性が良く、さらには印刷画像の色味、発色性のよいインクジェット用のインク組成物を提供することができる。

また、本発明の製造方法によれば、上記の色材の分散性が良好なインク組成物を容易に提供することができる。

- 15 また、本発明は、上記のインク組成物を用いた画像形成方法およびそれに使用する画像形成装置を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 固体色材粒子が、ブロックポリマーが形成するミセルに内包されていることを特徴とする組成物。

5

2. 前記固体色材の90重量%以上がブロックポリマーに内包されていることを特徴とする請求項1記載の組成物。

3. 前記粒子の平均粒子径が200nm以下である請求項1記載の組成物。

10

4. 粒度分布が分散度指数 $\mu/G2$ が0.2以下であることを特徴とする請求項3記載の組成物。

5. 前記ブロックポリマーがポリビニルエーテル繰り返し単位構造を含有することを特徴とする請求項1記載の組成物。

15

6. 色材とブロックポリマーが共に溶解または均一分散している状態から、該色材とブロックポリマーを不溶化して粒子を形成する工程を有することを特徴とする、固体色材粒子がブロックポリマーにより形成されるミセルに内包されている組成物の製造方法。

20

7. ブロックポリマーがミセルを形成している溶媒分散液に溶液状態の色材を添加分散することにより粒子を形成する工程を有することを特徴とする、固体色材粒子がブロックポリマーにより形成されるミセルに内包されている組成物の製造方法。

25

8. インクを被記録媒体上に付与して記録を行う画像形成方法において、前記インクが、ブロックポリマーにより形成されるミセルに内包されている固体色材粒子を含む組成物であることを特徴とする画像形成方法。

5 9. インクを被記録媒体上に付与して記録を行うための画像形成装置であって、前記インクが、ブロックポリマーにより形成されるミセルに内包されている固体色材粒子を含む組成物であることを特徴とする画像形成装置。

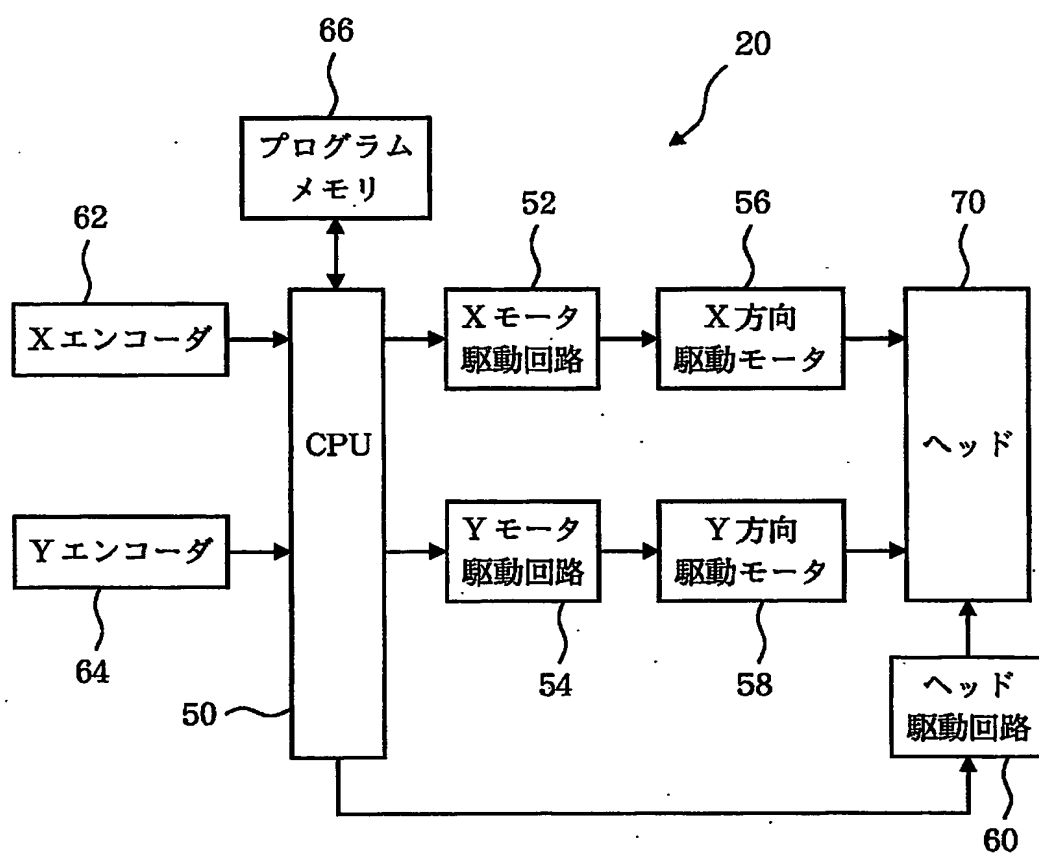
10. 前記固体色材粒子が顔料であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

10

11. 前記顔料の平均一次粒径が50nm以下であることを特徴とする請求項10記載の組成物。

1/1

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Kabushiki Kaisha Gijutsu Joho Kyokai, "Ganryo Bunsan Anteika to Hyomen Shori Gijutsu-Hyoka", Kazuhiro TAKAUSU, 25 December, 2001 (25.12.01), pages 32 to 34, 140 to 145	1-10
X	Kabushiki Kaisha Gijutsu Joho Kyokai, "Ink Jet Kiroku ni Okeru Ink Media Printer no Kaihatsu Gijutsu", Kazuhiro TAKAUSU, 01 February, 2001 (01.02.01), pages 18 to 19	1-4, 8-11
X	JP 2-103274 A (Dainichiseika Color & Chemical Mfg. Co., Ltd.), 16 April, 1990 (16.04.90), Claims; examples (Family: none)	1-4, 8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 04 June, 2003 (04.06.03)

Date of mailing of the international search report
 17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	株式会社技術情報協会, 顔料分散安定化と表面処理技術・評価, 高薄一弘, 2001. 12. 25, p. 32-34, 140-145	1-10
X	株式会社技術情報協会, インクジェット記録におけるインク・メディア・プリンターの開発技術, 高薄一弘, 2001. 02. 01, p. 18-19	1-4, 8-11
X	J P 2-103274 A (大日精化工業株式会社), 1990. 04. 16, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.06.03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4V

3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483